

高温メタン発酵における有機酸生成・分解に関する研究

呉高専 学生会員 ○藤井亮宏・正会員 山口隆司・正会員 市坪 誠
 (独)国立環境研究所 正会員 珠坪一晃, (株)荏原製作所 正会員 宮 晶子
 長岡技科大 正会員 原田秀樹

1. はじめに

高温メタン発酵槽内において、有機酸の蓄積はそのプロセスを妨げる阻害要因となる。その中でも、プロピオン酸は熱力学的に分解反応が進みにくい物質であり、その反応を促進するためには、水素酸化性メタン生成古細菌などの水素除去者との共生が必要であると言われている。そこで本研究では、メタン生成古細菌と並んで水素除去者として知られている硫酸塩還元細菌に注目し、高温メタン発酵槽における有機酸の生成・分解に対する硫酸塩添加効果の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 集積培養

高温メタン発酵における有機酸の生成と分解に対する硫酸塩添加効果を、4系列の完全混合型高温(55℃)メタン発酵槽(CSTR)の運転をHRT 25~33日、pH 7の条件で行い評価した。炭素源には、溶解性スターチ及び焼酎粕廃液を用い、低濃度硫酸塩系(33 mgSO₄²⁻-S/L)と高濃度硫酸塩系(100 mgSO₄²⁻-S/L)で運転を行った。系列名は、スターチ基質の低・高硫酸塩系をそれぞれSt-7、St-Sとし、焼酎粕基質の低・高硫酸塩系をそれぞれSh-7、Sh-Sとした。

2.2 プロピオン酸分解実験

プロピオン酸分解に対する硫酸塩濃度・水素分圧の影響を評価するため、CSTR保持汚泥について、初期硫酸塩濃度・水素分圧を変化させた条件下で(添加硫酸塩濃度: 0, 33, 100, 200, 400 mgSO₄²⁻-S/L、添加水素濃度: 0, 0.325, 0.673, 1.37, 13.7, 25.4, 78.2 %)、プロピオン酸分解活性(PDA)を測定した。なお、活性はCOD換算とし、gCOD/gVSS/d単位で求めた。

3. 結果及び考察

3.1 発酵特性

Table 1 Summary of process performance in a steady-state condition.

CSTR	Sh-7	Sh-S	St-7	St-S
pH	7.1 ± 0.1	7.2 ± 0.1	7.0 ± 0.2	7.0 ± 0.2
Acetate (mgCOD/L)	33 ± 29	32 ± 20	98 ± 138	49 ± 52
Propionate (mgCOD/L)	218 ± 283	124 ± 210	152 ± 241	108 ± 170
Methane recovery (%)	87 ± 11	89 ± 9	87 ± 13	83 ± 20

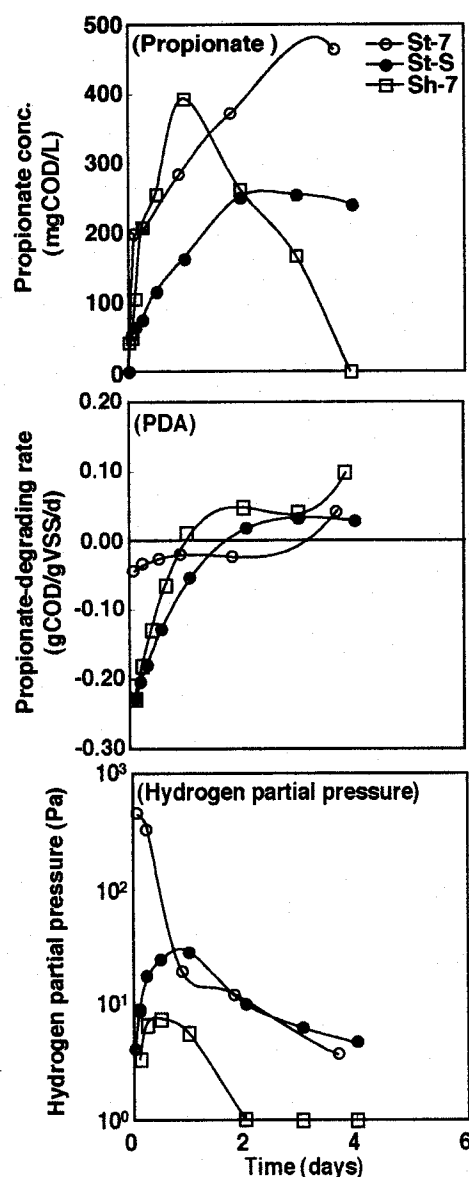


Fig.1 Time course of propionate concentration, propionate degrading rate and hydrogen partial pressure after feeding in St-7, St-S and Sh-7.

高温 CSTR によるスターチ、焼酎廃液の連続処理実験を異なる硫酸塩濃度条件下で行った。Table 1 は各リアクターの定常状態における運転特性（槽内 pH、酢酸蓄積濃度、プロピオン酸蓄積濃度、メタン回収率；平均値±標準偏差）を示す。両基質共に運転 12 日以降から定常運転が可能となり、HRT 25 日の条件下で、投入基質の 80%以上がメタンに転換され、良好な処理とメタン生成が行われた。また、高硫酸塩系である St-S と Sh-S では、投入硫酸塩は全て消費されており、硫酸塩還元細菌による有機物分解が確認された。これら 2 系列において硫酸塩還元細菌によって利用された COD は、投入有機物量の 6%であった。

Fig.1 は St-7、St-S 及び Sh-7 リアクターにおける基質投入後のプロピオン酸濃度、プロピオン酸分解速度（単位汚泥量あたりの速度として表示）及び水素分圧の経時変化を示す。プロピオン酸の生成量に注目すると、St-S で最も低く、そのレベルは St-7 の 50%程度となった。また、実際の連続実験においても、St-7、St-S の平均残存プロピオン酸濃度はそれぞれ 570mgCOD/L、300 mgCOD/L であり、全期間を通して St-S の方がプロピオン酸の蓄積が低レベルであった。水素分圧に注目すると、St-7 では $10^2 \sim 10^3$ Pa と高いことが確認された。これに対し、高硫酸塩添加系である St-S では水素分圧が $10^1 \sim 10^2$ Pa と St-7 の約 1/10 のレベルであり、Sh-7 では 10^1 Pa と St-S のさらに 1/10 のレベルであることが分かる。また、プロピオン酸分解の様相を見てみると、水素分圧のレベルの低い順に、早期に生成側（マイナス側）から分解側（プラス側）に転じていることが見受けられた。従って、溶性スターチのように分解性が高く、発酵初期に系内の水素分圧が $10^2 \sim 10^3$ Pa 以上に達する基質に対して、水素分圧低減の手法として、硫酸塩の添加が有効であることが分かった。

3.2 プロピオン酸分解実験

Fig.2 は Sh-S、St-S の硫酸塩無添加バイアルの PDA に対する各初期硫酸塩濃度シリーズの PDA の比率を表したものである。スターチ基質である St-S では、硫酸塩濃度の増加に対応して PDA の上昇（最大：硫酸塩無添加系の 3.0 倍）が確認された。これに対し、焼酎粕基質 Sh-S では、初発硫酸塩濃度 $100 \text{ mgSO}_4^{2-}\cdot\text{S/L}$ のシリーズ（硫酸塩無添加系の 2.0 倍）まではスターチ基質と同様の挙動を見せたものの、それ以降は若干活性の低下が見られた。ここで、各基質から生成される水素のレベルに注目すると、3.1 節からも分かるように、焼酎粕基質では、スターチ基質の $1/100 \sim 1/10$ のレベルであった。この結果から、発酵初期に生成される水素分圧のレベルによって、硫酸塩添加がプロピオン酸分解に及ぼす効果が異なることが考えられた。

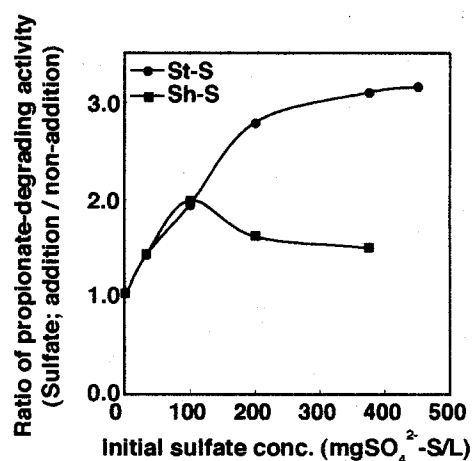


Fig.2 Effect of initial sulfate concentration in batch test on propionate-degrading activities of St-S and Sh-S.

4. 結論

- 1) 発酵初期に $10^2 \sim 10^3$ Pa 以上の水素分圧に曝される基質に対して、水素分圧低減の手法として、硫酸塩の添加が有効であるという知見が得られた。
- 2) 高温メタン発酵槽内において、硫酸塩還元細菌は、水素除去者として発酵槽内の水素分圧レベルを低レベルに維持し、プロピオン酸分解反応の進行しやすい環境を作り出していることが分かった。

【謝辞】本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「生分解・処理メカニズムの解析と制御技術の開発」プロジェクトの一環として実施しました。関係者各位に深謝致します。